

Technisches Gebiet

5

Stand der Technik

Die Erkenntnisse, welche anlässlich der in neuerer Zeit ausgetragenen internationalen militärischen Konflikte gewonnen wurden, deckten die Notwendigkeit einer Neuorientierung auf, welcher insbesondere im Bereich mobiler Waffensysteme im Mittelkaliberbereich (Kalibergrösse zwischen 12-50 mm) eine besondere Bedeutung beikommt. Hierbei sind Leistungssteigerungen, welche mittels waffenseitigen Neuentwicklungen erkaufte werden müssen, sehr teuer, da materialtechnisch massive Verbesserungen notwendig sind um den resultierenden höheren Spitzengasdrücken erfolgreich zu widerstehen.

Aus Kostengründen besteht daher in der Wehrtechnik ein grosses Interesse, die gewünschten Leistungssteigerungen in bereits eingeführten, bestehenden Waffenplattformen zu bewerkstelligen. Ein innovatives Konzept hierzu basiert auf einer Familie neuartiger unterkalibriger Munition (Frangible, Pfeil). Diese erbringt ihre gewünschte Zieleinwirkung rein durch Umsetzung kinetischer Energie, d.h. ohne zusätzliche Explosivstoffe. Trotzdem lässt sich diese neuartige Munition aus gängigen Waffen abfeuern. Da dieser neuartigen Munition zur Erreichung der gewünschten Zielwirkung lediglich die kinetische Geschossenergie zur Verfügung steht, ist die Mündungsgeschwindigkeit, d.h. diejenige Geschwindigkeit, mit welcher die Munitionskomponente den Waffenlauf verlässt, resp. mit welcher kinetischen Energie das Projektil auf das Ziel auftrifft, hierbei von grösster Bedeutung. Je höher die Mündungsgeschwindigkeit ist, umso wirkungsvoller ist der zielwirksame Effekt, da insbesondere bei solchen kinetischen Geschossen der Geschwindigkeitsverlust (kleiner Cw-Wert) sehr gering ist. Eine Verkürzung der Flugzeit und eine Flugbahnstabilisierung sind weitere wichtige positive Aspekte resultierend aus einer hohen Mündungsgeschwindigkeit, was zudem eine kleinere Windempfindlichkeit und eine Erhöhung der Ersttrefferwahrscheinlichkeit bewirkt.

Um die von der oben beschriebenen, neuartigen unterkalibrigen Hochleistungsmunition benötigten Mündungsgeschwindigkeiten zu erzielen, sind in der Wehrtechnik neuartige Treibladungspulver (TLP) verlangt, welche gegenüber auf Nitrocellulose basierenden einbasigen Treibladungspulvern eine höhere kinetische Energie auf die Munitionskomponente

- übertragen können. Das Problem bei der Bereitstellung dieser geforderten neuen Hochleistungs-TLP besteht nun darin, unerwünschte Nebeneffekte zu vermeiden, d.h. auf dem geforderten erhöhten Leistungsniveau trotzdem die volle erweiterte Systemverträglichkeit bezüglich Rohr (Erosion, Korrosion), Waffe (Spitzengasdrücke, Kadenz) und Umwelt (Vermeidung umweltproblematischer Rezepturkomponenten) zu gewährleisten. Auch sollte die ballistische Stabilität, d.h. die Zeitdauer, innerhalb welcher die mit dem Treibladungspulver gefüllte Munition sicher und anforderungskonform verschossen werden kann, gegenüber den konventionellen Treibladungspulvern nicht reduziert werden. Schliesslich ist es wünschenswert, dass die geforderten Hochleistungs-TLP kostengünstig herstellbar sind, d.h. von leicht zugänglichen, kostengünstigen Startmaterialien ausgehen und insbesondere keine aufwendigen Verarbeitungsprozesse (wie z.B. Walzprozesse bei mehrbasigen TLP) benötigen.

- Mit Pulvern, welche grössere Anteile an kristallinen Sprengstoffen wie Hexogen, Octogen oder CL-20 enthalten (Nitraminpulver), können zwar hohe Mündungsgeschwindigkeiten erzielt werden, doch wird dabei die Rohrlebensdauer auf eine unakzeptabel niedrige Schusszahl reduziert. Der Grund dieses unerwünschten Verhaltens liegt darin, dass die Flammtemperatur der Verbrennungsgase im Waffenlauf infolge des hohen Energieinhaltes dieser Pulver sehr hoch ist sowie der hohe Gehalt an Wasserstoff in den resultierenden Verbrennungsgasen.

- Ein weiterer Ansatz zur Erhöhung des Energieinhalts besteht in der Beifügung eines geeigneten hochenergetischen Sprengöls zur Kornmatrix. In diesem Zusammenhang sind zunächst die sogenannten Kugelpulver zu nennen. Die maximale Grösse der sphärischen Pulverteilchen ist jedoch limitiert. Daher sind diese Pulver jedoch inhärent sehr brisant und haben vor allem im Kleinkaliberbereich eine technische Bedeutung erlangt. Ausserdem weisen diese Pulver gegenüber einbasigen TLP zumeist eine stark eingeschränkte ballistische und chemische Stabilität auf.

Aus der US 4.963.296 sind sogenannte zweibasige TLP bekannt. Sie stellen einen zweiten Pulvertyp dar, welcher ein in der Kornmatrix eingearbeitetes Sprengöl enthält. Infolge des

aufwendigen Herstellungsverfahrens sind diese Pulver jedoch sehr kostspielig. Ausserdem bewirkt dieser Pulvertyp für Mittelkaliber-Applikationen eine starke Rohrerrosion und hat daher in diesem Gebiet praktisch keine technische Bedeutung erlangt.

- In der Publikation von B. Vogelsanger, K. Ryf, Int. Annu. Conf. ICT (1998), 29th(Energetic Materials), 38.1-38.14 sind neuartige funktionale hochenergetische Materialien beschrieben, welche Dank einem funktionalen, schichtartigen Aufbau in der Kornmatrix die oben beschriebenen Nachteile nicht aufweisen. Basierend auf diesen neuartigen funktionalen Materialien ist es gelungen, eine neue Generation von Höchstleistungs-TLP (Schüttpulver) bereitzustellen, welche u.a. erfolgreich als Antriebskomponenten für unter-
- 5 kalibrige Hochleistungsmunition eingesetzt werden können und hierbei die Erzielung der von der Technik geforderten hohen Mündungsgeschwindigkeit erlauben. Die vorteilhaften Eigenschaften dieser neuen TLP-Generation wird durch einen gezielten, schichtweisen Aufbau des zylinderförmigen Pulverkorns erreicht. Dabei befindet sich der oder die energetischen Weichmacher bzw. Sprengöle und ein polymerer Phlegmatisator in den gewünschten äusseren 100-500 Mikrometer des Pulverkorns. Zusätzlich befindet sich ein Anteil des Sprengöls auch in den Lochzonen des TLP. Dank diesem gezielt einstellbaren, schichtweisen Aufbau waren nun erstmals TLP zugänglich, welche ein spezielles, gezielt steuerbares Abbrandverhalten aufweisen, welches mehrere positive Eigenschaften einbringt: So können unakzeptabel hohe Spitzengasdrücke vermieden werden, da durch den schichtartigen
- 15 Aufbau der Aussen- und Innenzonen des Pulverkorns das Abbrandverhalten vorteilhaft beeinflusst wird. Als Resultat dieser Eigenschaft kann der Energieinhalt dieser funktionalen Materialien besser in kinetische Mündungsenergie umgesetzt werden. Durch die Möglichkeit einer gezielten Anpassung der Verteilungsprofile von Sprengöl und Phlegmatisator lassen sich TLP mit optimalem Abbrandverhalten für unterschiedliche Kalibergrössen realisieren. Dadurch wird eine maximale Flexibilität bezüglich Adaption für unterschiedliche Waffen- und Munitionstypen ermöglicht. Als Folge weisen die Pulver eine hohe kinetische Mündungsenergie und einem hohen thermischen Wirkungsgrad auf.
- 20 25

Zusätzlich bewirkt der schichtweise Aufbau der Aussenhaut und der Innenzonen der neuartigen Pulver ein Abbrandverhalten, welches weitgehend unabhängig von der Temperatur

des Pulverkörpers ist. Dies bedeutet, dass innerhalb eines breiten Temperaturbereichs ähnlich hohe Mündungsgeschwindigkeiten und Spitzengasdrücke resultieren. Dies hat zur Folge, dass unabhängig von der Umgebungstemperatur, bei welcher die Munition verschossen wird, eine ähnlich hohe Mündungsenergie zur Verfügung steht, d.h. das Treibladungspulver verhält sich weitgehend temperaturunabhängig.

Schliesslich weisen die funktionalen Materialien sehr hohe Schüttdichten auf. Die Schüttdichte ist ein Mass dafür, welches Gewicht an Treibladungspulver in einer bestimmten Volumeneinheit untergebracht werden kann und wird typischerweise in der Einheit g_{TLP}/l angegeben. Diese positive Eigenschaft ist von grosser Bedeutung, da das Hülsenvolumen einer gegebenen Munitionskomponente vorgegeben ist. Je mehr Pulvermenge sich in diesem vorgegebenen Hülsenvolumen unterbringen lässt, umso höher ist das Potential, welches sich in kinetische Energie umsetzen lässt. So kann z.B. bei vergleichbarem Spitzengasdruck eine gegenüber konventionellen einbasigen TLP um bis zu 12% erhöhte Mündungsenergie erreicht werden.

15 **Darstellung der Erfindung**

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, welches die präzise Einstellung der Schichtstruktur erlaubt.

Die Lösung ist durch die Merkmale des Anspruchs 1 definiert. Gemäss der Erfindung werden der Weichmacher und/oder der Phlegmatisator in Form einer wässrigen Emulsion in das aufnahmefähige (unimprägnierte) Korn, d.h. in das sogenannte Grünpulver eindiffundiert.

Die Erfindung basiert auf der überraschenden Erkenntnis, dass sich die Imprägnierung zur Herstellung der funktionalen Materialien auch in einer wässrigen Emulsion durchführen lässt, wobei ebenfalls TLP mit dem gewünschten schichtartigen Aufbau resultieren. Die vorliegende Erfindung beinhaltet daher den Prozess der Imprägnierung eines unbehandel-

ten einbasigen Grünpulvers in wässriger Emulsion, sowie der anschliessenden Fertigstellung zur Bereitstellung der funktionalen, schichtartig aufgebauten TLP.

- Die Erfindung unterscheidet sich somit deutlich von den bekannten Verfahren, bei welchen Imprägnierungen, mittels deren sich die schichtartige Verteilung des Sprengöls und des Phlegmatisators gezielt einstellen lassen, typischerweise in sogenannten Poliertrommeln durchgeführt werden. Bei diesen bekannten Verfahren wird einer Charge von unimprägniertem Pulver (Grünpulver) eine flüssige Imprägniersubstanz (oder ggf. eine Lösung einer festen Imprägniersubstanz, gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel), zugesetzt, wobei die Imprägniersubstanz unter Drehwirkung und bei erhöhter Temperatur in das Pulverkorn eindiffundiert wird. Das Problem, das bei diesen bekannten Verfahren beim Eindiffundieren von hochempfindlichen Sprengölen wie etwa Nitroglycerin infolge akuter Sicherheitsrisiken entstehen würde und die Herstellung grösserer Mengen der funktionalen hochenergetischen Materialien beträchtlich erschweren, wenn nicht sogar verunmöglichen würde, ist beim erfindungsgemässen Verfahren vermieden.
- Das Imprägnierungsverfahren kann in einem 2-Stufenprozess oder in einem 1-Stufenprozess durchgeführt werden. Beim 2-Stufenprozess wird das Grünkorn zunächst in einer wässrigen Emulsion mit dem Sprengöl behandelt. Nach Beendigung der Einwirkung wird die überschüssige Emulsion abgepumpt. Die flüssigen Anteile im Reaktor können durch ein Sieb abgelassen werden. Danach wird der (im Reaktor verbleibenden) Pulvermasse in einem weiteren Prozessschritt einer wässrigen Emulsion enthaltend den polymeren Phlegmatisator ausgesetzt. Dieses Vorgehen erlaubt eine gute Kontrolle der Prozessparameter.

- Beim 1-Stufenprozess wird, analog dem 2-Stufenprozess, das Grünkorn zunächst mit einer wässrigen Emulsion des Sprengöls behandelt. Nach Beendigung der Einwirkzeit wird die verbleibende Emulsion aber nicht vom Pulver abgetrennt, sondern unter Zugabe des polymeren Phlegmatisators weiterverwendet. Durch Variation der Zugabezeiten des Sprengöls oder des polymeren Phlegmatisators sowie des Zeitpunktes können die Konzentrationsprofile gezielt verändert werden. Der 1-Stufenprozess beinhaltet weniger Prozessschritte und ist daher wirtschaftlicher.

Der eingesetzten wässrigen Emulsion können sowohl beim 1-Stufen- als auch beim 2-Stufenprozess nach Bedarf bekannte Hilfsstoffe (Stabilisatoren und/oder Netzmittel) beigegeben werden, welche unter anderem die Schaumbildung unterdrücken, die Emulsion stabilisieren oder das Eindringverhalten der Wirkungskomponenten gezielt beeinflussen können.

5

Die Vorteile der schichtartig aufgebauten TLP gegenüber einem konventionellen einbasigen TLP sind in der folgenden Tabelle illustriert. Man erkennt deutlich, dass mit dem neuen, zu schützenden Herstellungsprozess schichtartig aufgebaute TLP erhalten werden, welche ähnlich vorteilhafte Eigenschaften aufweisen wie die in der EP 0 960 083 A1 beschriebenen Materialien, d.h. über den gesamten Temperaturbereich lässt sich unter waffenverträglichen Bedingungen ein markant erhöhtes Leistungspotential realisieren (vgl. Tabelle 1).

10

T 0 9 6 0 0 8 3 A 1

Pulvertyp	Lochzahl	Explosions- wärme	Schütt- dichte	V_0 (P_{max}) 21°C	Mündungs- energie 21°C	V_0 (P_{max}) Temp.	Mündungs- energie Temp.	V_0 (P_{max}) Temp.	Mündungs- energie Temp.
TLP gemäss Beispiel 1	7	3999	1062	1438 m/s (4433 bar)	1271 J/g	1416 m/s (4243 bar) -32°C	1240 J/g -32°C	1442 m/s (4496 bar) 62°C	1285 J/g 62°C
Konventionell einbasig	7	3650	1000	1381 m/s (4134 bar)	1191 J/g	1320 m/s (3399 bar) -30°C	1089 J/g -30°C	1411 m/s (4420 bar) 50°C	1244 J/g 62°C
Gewinn Mündungs- energie mit TLP gemäss Beispiel gegenüber konv. TLP					7%		14%		3%

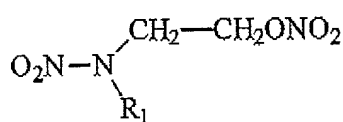
5 29th(Energetic Materials), 38.1-38.14, beschriebenen Materialien werden für die Imprägnierung ausschliesslich Sprengöle wie Nitroglycerin verwendet. Diese weisen jedoch bekanntermassen einige Nachteile auf. Ein solcher Nachteil ist die extrem hohe Empfindlichkeit dieser Sprengöle. So weisen Nitroglycerin und Dinitrodiglykol je eine Schlagempfindlichkeit von lediglich 0.2 Nm auf, was deren Handhabung bei der Verarbeitung stark erschwert und einschränkt. Ein weiterer Nachteil dieser Sprengöle ist deren hoher Energieinhalt (Explosionswärme), der für Nitroglycerin 6542 J/g und für Dinitrodiglykol 10 4527 J/g beträgt. Enthält das Pulver nun grössere Mengen dieser Sprengöle, erhöht sich beim Abbrand die Flammtemperatur und führt hiermit zu einer Zunahme der Rohrerosion.

15

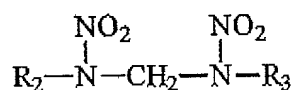
20

25

hierfür bilden die sogenannten Dinitro-diazaalkane der allgemeinen Formel II, wobei R_2 und R_3 für aliphatische Reste stehen. Die Verwendung von Substanzen der allgemeinen Struktur II ist in der Pulvertechnik bekannt, doch wurden diese Substanzen bisher nicht schichtweise in die Pulvermatrix eingebaut, sondern befanden sich homogen in der Pulvermatrix verteilt analog einem 2-basigen TLP (vgl. EP 960083A1). Die Weichmacher können einzeln oder gemischt in das Grünkorn eingebracht werden.



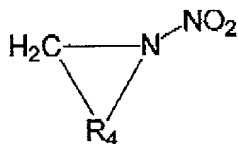
(I)



(II)

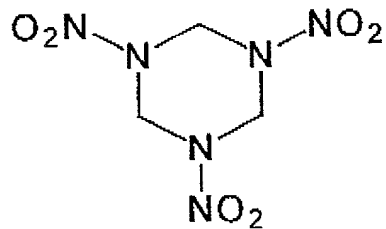
10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind zudem neuartige funktionale Materialien, welche in der Grundmatrix aus Nitrocellulose zusätzlich einen kristallinen Energieträger enthalten. Derartige kristalline Energieträger sind an sich bekannt. Es handelt sich hierbei z.B. um sogenannte kristalline Nitramine der allg. Formel III. Dabei bildet der Rest R_4 Teil eines Ringsystems und kann bevorzugt weitere Einheiten der Struktur $(-\text{CH}_2-\text{N}-\text{NO}_2)$ enthalten.

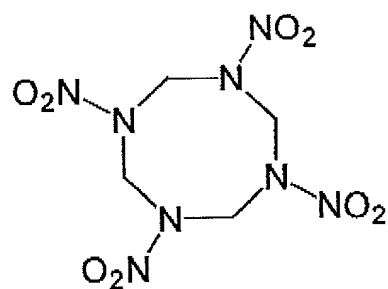


(III)

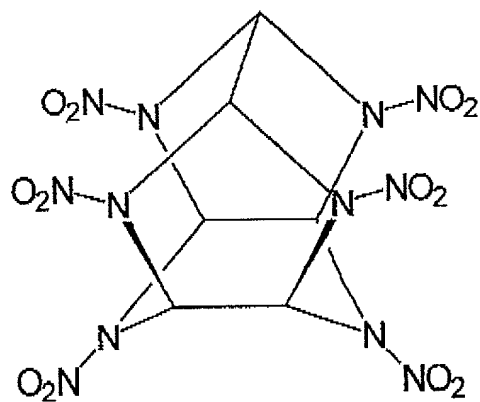
Besonders bevorzugte Verbindungen der Struktur III sind Hexogen IV, Oktogen V und CL-20 VI.



(IV)



(V)



(VI)

Die obere Grenze des Gehalts an kristallinem Energieträger ergibt sich derart, dass die mechanische Festigkeit des resultierenden Pulverkorns auch bei Tieftemperatur erhalten bleibt. Um den erwarteten positiven Effekt ballistisch zu erkennen, sollte die Menge nicht kleiner als ca. 5% sein. Diese Verbindungen der allgemeinen Struktur III oder Gemische davon werden daher in Mengen zw. 5-80%, bevorzugt 10-50% der gesamten Pulvermasse, der Nitrocellulose-Matrix beigemischt und sind homogen im fertiggestellten Korn verteilt. Die derart vorbehandelten Pulver (welche funktional dem Grünpulver entsprechen) werden anschliessend durch einen Imprägnierungsprozess, welcher den zuvor beschriebenen schichtweisen Kornaufbau ergibt und ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Erfindung ist, mit einem energetischen Weichmacher und einem Phlegmatisator behandelt. Der Vorteil dieser schichtartig aufgebauten funktionalen Materialien besteht darin, dass sie gegenüber den funktionalen Materialien, welche keinen kristallinen Energieträger in der Kornmatrix enthalten, einen erhöhten Energieinhalt aufweisen, welcher Dank dem speziellen Schichtaufbau in systemverträglicher Weise optimal in kinetische Energie umgesetzt werden kann.

Stichwortartig zusammengefasst lässt sich die Erfindung wie folgt umschreiben:

- 1) Imprägnierungsprozess: Behandlung in wässriger Emulsion eines „Grünpulvers“ aus Nitrocellulose beliebiger Form mit einem Sprengöl als energetischem Weichmacher und einem Phlegmatisator in 1- oder 2-Stufenprozess.
- 2) Neuartige funktionale energetische Materialien mit schichtartigem Aufbau hergestellt gemäss 1), welche aber anstelle von Sprengöl einen unempfindlichen energetischen Weichmacher des Typs I oder II oder Mischungen davon enthalten, sowie deren Herstellungsprozess in wässriger Emulsion und deren Verwendung als Treibladungspulver.

- 3) Neuartige funktionale energetische Materialien hergestellt gemäss 1) oder 2), welche zusätzlich einen kristallinen Energieträger des Typs III, homogen verteilt in der Korn-Matrix, enthält, deren Herstellungsprozess in wässriger Emulsion und deren Verwendung für die Herstellung von Treibladungspulver.
- 5 Der Imprägnierungsprozess zur Herstellung der hochenergetischen funktionalen Materialien ist im Folgenden beschrieben. Der Imprägnierungsprozess geht von unbehandeltem Grünpulver beliebiger Form aus, welches im Wesentlichen aus Nitrocellulose mit einem N-Gehalt zw. 11-13.5% besteht. Das verwendete Grünpulver kann gegebenenfalls in der Pulvertechnik bekannte Zusätze zur Stabilisierung, Rohrschonung, Weichmachung und Feuer-
 10 erscheindämpfung enthalten. Bekannte Zusätze, welche geeigneterweise eingesetzt werden, sind zur Stabilitätserhöhung etwa Natriumhydrogenkarbonat (CAS-#:144-55-8), Calciumkarbonat (CAS-#: 471-34-1), Magnesiumoxid (CAS-#: 1309-48-4), Akardit II (CAS-#: 724-18-5), Centralit I (CAS-#: 90-93-7), Centralit II (CAS-#: 611-92-7), 2-Nitrodiphenylamin (CAS-#: 836-30-6) und Diphenylamin (CAS-#: 122-39-4), zur Weichmachung etwa Diethylphthalat (CAS-#: 84-66-2), Campher (CAS-#: 76-22-2), Dibutylphthalat (CAS-#: 84-74-
 15 2), Di-n-propyladipat (CAS-#: 106-19-4) oder Methylphenylurethan (CAS-#: 261-79-6), zur Rohrschonung etwa Magnesiumoxid (CAS-#: 1303-48-4), Molybdäntrioxid (CAS-#: 1313-27-5), Magnesiumsilikat (CAS-#: 14807-96-6), Calciumkarbonat (CAS-#: 471-34-1) oder Titandioxid (CAS-#: 13463-67-7), und zur Feuer-
 20 erscheindämpfung etwa Natriumoxalat (CAS-#: 62-76-0), Kaliumbitarat (CAS-#: 868-14-4), Natriumhydrogenkarbonat (CAS-#: 144-55-8), Kaliumhydrogenkarbonat (CAS-#: 298-14-6), Natriumoxalat (CAS-#: 62-76-0), Kaliumsulfat (CAS-#: 7778-80-5) oder Kaliumnitrat (CAS-#: 7757-79-1). Ferner kann das Grünpulver noch weitere bekannte Zusätze, etwa zur Verbesserung des Anzündverhaltens und zur Modulierung des Abbrandverhaltens, enthalten. Alle die erwähnten Zusätze sind während
 25 der Grünkornherstellung dem Pulverteig zugegeben worden, d.h. sie sind gleichmässig in der Kornmatrix verteilt. Die Gesamtmenge dieser Zusätze im Grünkorn liegt zw. 0-20% gegenüber der Nitrocellulose, bevorzugt zw. 5-15%.

Beim Grünpulver handelt es sich typischerweise um zylinderförmige Ein- oder Mehrlochpulver mit einem Verhältnis Durchmesser/Kornlänge zw. 0.5-2.0, bevorzugt 0.9-1.5. Die

Aussendurchmesser der Grünpulver liegen im Bereich zw. 0.5-10 mm, bevorzugt 0.5-5 mm. Die Lochdurchmesser liegen im Bereich zw. 0.03-0.7 mm. Das Grünkorn kann auf bekannte Weise durch Verpressung eines lösungsmittelhaltigen Pulverteigs in einer Strangpresse oder mittels Extrusion erhalten werden.

- 5 Das erfindungsgemässe Herstellungsverfahren kann einstufig oder zweistufig sein. Der Imprägnierungsprozess soll zunächst am 2-Stufenverfahren verdeutlicht werden: Das oben beschriebene Grünpulver wird in einen metallischen Reaktorkessel gegeben, welcher mit Deckeleinlassventil, Bodenauslassventil, mechanischen und statischen Strömungseinbauten und Anschlüssen für Vakuum ausgerüstet ist und welcher mit der 1-5-fachen Menge
- 10 Wasser (gegenüber der zu behandelnden Pulvermenge) beschickt ist. Das Pulver kann zunächst unter Rühren während 4-24 Stunden bei einer Temperatur von 20-85 °C vorgebadet werden. Danach wird während einer Zeitdauer von 10-60 Minuten eine Lösung des Sprengöls (ca. 20% in geeignetem Lösungsmittel gelöst) zugegeben, wobei der Anteil des Sprengöls gegenüber dem eingesetzten Grünkorn im Bereich von 3-20% liegt. Man lässt
- 15 nun während 2-8 Stunden weiterbehandeln, bevor man den Druck auf 400 – 600 mbar reduziert und das Lösungsmittel aus der Flotte abdestilliert. Das wiedergewonnene Destillat kann gegebenenfalls im Prozess rezykliert werden. Danach wird der Ansatz abgekühlt und die verbleibenden flüssigen Anteile durch das Bodenventil im Reaktorboden abgelassen. Hiernach wird dem Reaktor eine bezüglich der Pulvermasse wiederum eine 1-
- 20 5-fache Menge Frischwasser zugeführt und auf 80°C erwärmt. Danach gibt man während einer Zeitdauer von 10-60 Minuten eine Emulsion des polymeren Phlegmatisators (ca. 10% in Wasser, Anteil gegenüber Grünkorn zw. 1-5%) zu. Dabei können den eingesetzten Lösungen des Sprengöls und des polymeren Phlegmatisators gegebenenfalls kleine Mengen an Hilfsstoffen, etwa zur Stabilisierung der Emulsion oder zur Erhöhung der
- 25 Stabilität des TLP, beigemischt sein. Unter optimaler Backmixeinstellung (hängt vom Pulverkorn ab) lässt man während 2-6 Stunden weiterbehandeln bevor der Ansatz wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Danach werden die verbleibenden flüssigen Anteile durch das Bodenventil des Reaktorkessels, welches mit einem feinmaschigen Sieb versehen ist, abgelassen. Im Reaktorkessel verbleibt das imprägnierte funktionale
- 30 Material, welches nach dem Wegnehmen des Siebs aus dem Reaktorkessel ausgeladen

und auf engmaschigen Metallsieben zum Trocknen mittels durchströmender Warmluft ausgebreitet wird.

Beim 1-Stufenprozess wird analog zum oben beschriebenen 2-Stufenprozess vorgegangen mit dem einzigen Unterschied, dass nach Beendigung der Einwirkzeit der Sprengöllösung
 5 die flüssigen Anteile im Reaktor verbleiben und dazu direkt die Phlegmatisoremulsion zugegeben wird. Durch Variation der Zugabezeiten, der Einwirkungszeiten und des Zeitpunktes der Druckabsenkung kann die Abbrandcharakteristik des fertiggestellten Pulvers gezielt beeinflusst werden.

Es hat sich in der Praxis gezeigt, dass sich beim 1-Stufenprozess die Steuerparameter ziel-
 10 genauer einstellen lassen. Darüberhinaus ist der 1-Stufenprozess infolge der kleineren Anzahl von Prozessschritten wesentlich kostengünstiger.

Das mittels dem oben beschriebenen 1- resp. 2-Stufenverfahren erhaltene funktionale Material wird schliesslich durch Aufpolieren von 0.01-2% Graphit und gegebenenfalls wei-
 15 teren bekannten Hilfsstoffen in Mengen von 0-4% auf bekannte Weise in einer Poliertrommel fertiggestellt. Dabei wurde überraschenderweise gefunden, dass sich die funktionalen Materialien in diesem Polierprozess in Treibladungspulver mit ausserordentlich hohen Schüttdichten von 1060 - 1100 g/l überführen lassen. Dies erlaubt, in ein gegebenes Hül-
 senvolumen ein Maximum an Lademenge einzubringen.

Als geeignete Sprengöle können Nitroglycerin (CAS-#: 55-63-0) oder Diethylenglykoldi-
 20 nitrat (Dinitrodiglykol, CAS-#: 693-21-0) eingesetzt werden. Es ist eine Vielzahl von Verbindungen möglich, welche sich als geeignete Phlegmatisatoren verwenden lassen. Einerseits muss die Affinität mit der Nitrocellulose derart sein, dass der Phlegmatisator mit dem ge-
 eigneten Lösungsmittel als Transportmedium (Carrier) in das Pulverkorn eindiffundieren kann. Andererseits darf nach der Entfernung des Lösungsmittels keine weitere Diffusion
 25 eintreten, welche zu einer Veränderung des Verteilungsprofils führen würde. Als geeignet haben sich hierzu organische Ether- und Esterverbindungen mit einem Molekulargewicht zw. 100-100'000, bevorzugt zwischen 1000-10'000, erwiesen.

Eine bisher unbekannte neuartige Klasse von funktionalen energetischen Materialien wird erhalten, indem die oben beschriebenen Sprengöle durch weniger schlagempfindliche (vereinfacht gesagt: "unempfindliche") energetische Weichmacher der allgemeinen Strukturen I oder II ersetzt werden. Einerseits wurde überraschenderweise gefunden, dass sich diese neuartigen funktionalen Materialien durch ein besonders günstiges Verhältnis von V_0 / P_{max} auszeichnen. Darüberhinaus weisen derartige funktionale Materialien ein günstiges Verhältnis von $\Delta V_0_{gTLP} / \Delta P_{max_{gTLP}}$ auf, d.h. pro Gramm Ladungszunahme steigt die Mündungsgeschwindigkeit gegenüber dem Druck stärker an als bei schichtartigen TLP auf Basis von Sprengölen.

Zweitens führen diese unempfindlichen energetischen Weichmacher im Vergleich zu herkömmlichen Sprengölen zu einer Erniedrigung der Explosionswärme um 150-200 J/g, was eine Absenkung der Flammtemperatur während des Pulverabbrandes und damit eine Verbesserung der Rohrlebensdauer bewirkt.

Die Herstellung der neuartigen funktionalen Materialien mit energetischen Weichmachern der allg. Strukturen I und II geht, analog den oben beschriebenen sprengölehaltigen funktionalen Materialien, von einem unbehandelten Grünkorn auf Basis von Nitrocellulose aus. Auch der Imprägnierungsschritt in wässriger Emulsion verläuft analog wie zuvor mit der einzigen Ausnahme, dass anstelle der Sprengöle nun energetische Weichmacher der allg. Strukturen I oder II oder Mischungen davon eingesetzt werden. Als vorteilhaft haben sich Verbindungen mit $R_1 = C_1-C_{10}$ -Alkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy oder Aryl, R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1-C_5 -Alkyl oder C_1-C_5 -Alkoxy erwiesen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen mit $R_1 = C_1-C_4$ (Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl), R_2/R_3 unabhängig voneinander C_1-C_2 (Methyl, Ethyl).

Eine weitere Klasse bisher unbekannter funktionaler energetischer Materialien erhält man, indem man dem vorher beschriebenen Grünkorn zusätzlich einen kristallinen Energieträger der allgemeinen Formel III beimischt. Die kristallinen Energieträger können gegebenenfalls vor der Einarbeitung in den Pulverteig mittels Mahlung in ihrer Grössenverteilung angepasst werden oder mittels Umkristallisation gegebenenfalls gereinigt werden. Die Herste-

lung des Grünkorns erfolgt zwecks Erreichen einer homogenen Verteilung der kristallinen Energieträger in der Matrix mittels bekannter Verfahren wie zum Beispiel durch Extrusion mit Hilfe von Static Mixers oder durch Verarbeitung in Doppelschneckenextrudern.

- Die Verwendung der obigen neuartigen hochenergetischen funktionalen Materialien mit schichtartigem Kornaufbau ist als Treibladungs-Schüttpulver, insbesondere für Mittel- und Kleinkaliber-Anwendungen, geeignet.

Aus der nachfolgenden Detailbeschreibung und der Gesamtheit der Patentansprüche ergeben sich weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Merkmalskombinationen der Erfindung.

10 Wege zur Ausführung der Erfindung

Beispiel 1 : *Herstellungsprozess in wässriger Emulsion*

- 200 kg eines 7-Loch-Grünpulvers mit 2.77 mm Aussendurchmesser, 3.17 mm Länge und 0.12 mm Lochdurchmesser, aufgebaut aus den festen Anteilen von 1.2% Akardit-II, 1% Calciumkarbonat, 0.4% Kaliumsulfat und 97.4% Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 13.15% und hergestellt auf in der Pulvertechnik bekannte Weise durch Verpressen eines lösungsmittelfeuchten Knetteigs durch eine Matrize, werden in einem 1000 Liter Stahlreaktor ausgerüstet mit mechanischem Flügelrührer, Deckeleinlassventil, Bodenauslassventil sowie und Anschlüssen für Vakuum, mit der zweifachen Menge Wasser versetzt.

- Anschliessend wird der Ansatz auf eine Temperatur von 85°C erwärmt und unter ständigem Rühren unter Halten der Temperatur während 15 Stunden vorgebadet. Danach wird bei 80°C eine Mischung enthaltend 12.5 kg Nitroglycerin und 0.25 kg 2-Nitrodiphenylamin, gelöst in 60 Liter Ethanol, während einer Zeitdauer von 30 Minuten zugetropft. Man lässt nun während 2 1/4 Stunden bei optimaler Backmixeinstellung (Pulverbett vollständig in Schweben) behandeln und tropft anschliessend während einer Zeitdauer von 15 Minuten eine Suspension enthaltend 1.97 kg eines bei Raumtemperatur hochviskosen, nicht festen

5 Polyesters mit mittlerem Molekulargewicht von 3000 (welcher wasserlöslich ist und als Phlegmatisator wirkt) in 30 kg Wasser zu. Anschliessend lässt man unter Rühren während weiteren 2 Stunden bei einer Temperatur von 80°C nachbehandeln. Anschliessend wird der Druck im Reaktorkessel langsam auf 600 mbar reduziert und Teile des Lösungsmittels aus der Flotte abdestilliert. Danach wird das Vakuum gebrochen und der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach werden die verbleibenden flüssigen Anteile des Ansatzes durch Öffnen des Bodenventils abgelassen, die verbleibende feuchte Pulvermasse mit 100 Liter Frischwasser und während 2 Std. mit abgeschalteter Heizung weitergerührt. Danach werden die flüssigen Anteile erneut durch das Bodenventil
 10 abgelassen und die verbleibende feuchte Pulvermatrix anschliessend aus dem Reaktor entfernt.

15 Das feuchte Pulver wird nun gleichmässig auf grobmaschigen Metallsieben ausgebreitet und mit durchströmender Warmluft bei einer Temperatur von 60°C während 24 Stunden getrocknet. Das TLP wird schliesslich durch Aufpolieren von ca. 0.3% Graphit und gegebenenfalls durch Behandlung mit speziellen Moderatoren auf bekannte Weise in der Poliertrommel fertiggestellt.

20 Das fertiggestellte TLP weist eine Explosionswärme von 3999 J/g auf, seine Schüttdichte beträgt 1062 g/Liter. In einer 25 mm Rohrwaffe lässt sich bei einem unterkalibrigen Pfeilgeschoss der Masse 123 g bei 21°C eine Mündungsgeschwindigkeit von 1438 m/s erreichen unter Einhaltung der waffenmässig zulässigen Spitzengasdrucks, was einer Mündungsenergie von 1271 J/g_{TLP} entspricht.

25 Bei -32°C erreicht dasselbe Pulver bei gleicher Ladung wie zuvor eine Geschwindigkeit von 1416 m/s auf, bei 62°C eine solche von 1442 m/s. Demgegenüber ergibt ein konventionelles einbasiges TLP, geschossen im gleichen Waffensystem wie zuvor mit einer unterkalibrigen Pfeilmunition der Masse 130 g bei 21°C eine Mündungsgeschwindigkeit von 1381 m/s, was einer Mündungsenergie von 1191 J/g entspricht. Bei -30°C ergibt sich eine Mündungsgeschwindigkeit von 1320 m/s, bei 50°C eine solche von 1411 m/s.

Beispiel 2: Herstellungsprozess in wässriger Emulsion

Analog Beispiel 1 werden 200 kg eines 7-Loch-Grünpulvers mit 2.57 mm Aussendurchmesser, 2.94 mm Länge und einem mittleren Lochdurchmesser von 0.16 mm, aufgebaut aus den festen Anteilen von 1.2% Akardit-II, 0.2% Calciumkarbonat, 1.4% Kaliumsulfat und 97.2% Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 13.15%, mit 14.4 kg Nitroglycerin und
 5 3.3 kg desselben Polyesters wie in Beispiel 1 behandelt. Das nach der Fertigstellung analog Beispiel 1 resultierende Treibladungspulver weist eine Schüttdichte von 1063 g/l bei einer Explosionswärme von 3961 J/g auf.

In einer 20 mm Rohrwafla lässt sich bei einem Geschoss der Masse 126 g und einer Ladungsmasse von 44.5 g bei 21°C eine Mündungsgeschwindigkeit von 1063 m/s bei einem
 10 Spitzengasdruck von 4146 bar (Einhaltung des waffenmässig zulässigen Spitzengasdrucks) erreichen, was einer kinetischen Mündungsenergie von 1601 J/g_{TLP} und einem thermischen Wirkungsgrad von 0.404 entspricht.

Beispiel 3: TLP mit energetischem Weichmacher

Analog Beispiel 2 werden 200 kg eines 7-Loch-Grünpulvers mit 2.65 mm Aussendurchmesser, 3.06 mm Länge und einem mittleren Lochdurchmesser von 0.16 mm, aufgebaut aus den festen Anteilen von 1.2% Akardit-II, 0.2% Calciumkarbonat, 1.4% Kaliumsulfat und 97.2% Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 13.15%, mit 14.4 kg einer Mischung von 60% Methyl-NENA (Verbindung I, R₁ = Methyl) und 40% Ethyl-NENA (Verbindung I, R₁ = Ethyl) sowie mit 2.8 kg desselben Polyesters wie in Beispiel 1 behandelt. Das resultierende
 15 Treibladungspulver weist eine Schüttdichte von 1070 g/l bei einer Explosionswärme von 3799 J/g auf.

In einer 20 mm Rohrwafla lässt sich bei einem Geschoss der Masse 126 g und einer Ladungsmasse von 44.5 g bei 21°C eine Mündungsgeschwindigkeit von 908 m/s erreichen, bei einer Ladungsmasse von 42 g dagegen werden 853 m/s erreicht. Pro Gramm Ladung
 25 resultiert hiermit ein Geschwindigkeitszuwachs von 22.0 m/s bei einem Druckzuwachs von 116.4 bar, was einem Verhältnis $\Delta V_{0 \text{ gTLP}} / \Delta P_{\text{max gTLP}}$ von 0.19 entspricht. Beim TLP aus Beispiel 2 weist dasselbe Verhältnis einen Wert von lediglich 0.07 auf. Beim Herauf-

den (Zufügen von Ladung) geht also bei TLP von Beispiel 3 die Geschwindigkeitszunahme mit einer deutlich tieferen Druckzunahme einher als beim Treibladungspulver von Beispiel 2.

Beispiel 4: TLP mit Kornmatrix aus Nitrocellulose + kristallinem Energieträger

- 5 Analog Beispiel 3 werden 130 kg eines 7-Loch-Grünpulvers mit 3.00 mm Aussendurchmesser, 3.50 mm Länge, einem mittleren Lochdurchmesser von 0.17 mm und einer Dichte von 1.62 g/ml, aufgebaut aus den festen Anteilen von 20.0% RDX (auch als Hexogen bezeichnet; vgl. Struktur IV) einer mittleren Korngrösse von 5 Mikrometer, 1.0% Akardit-II, 0.4% Calciumkarbonat, 0.6% Kaliumsulfat, 1% Restlösungsmittel und 77%
 10 Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 12.6%, mit 14.4 kg einer Mischung von 60% Methyl-NENA (Verbindung I, R_1 = Methyl) und 40% Ethyl-NENA (Verbindung I, R_1 = Ethyl) sowie mit 2.8 kg einer bei Raumtemperatur viskosen, nicht festen Polyesterverbindung mit einem mittleren Molekulargewicht von 3000 behandelt. Das nach der Fertigstellung analog Beispiel 1 resultierende Treibladungspulver weist eine Schüttdichte von 1071 g/l bei einer
 15 Explosionswärme von 3795 J/g auf.

- Das Pulver lässt sich in einem 25mm KBB-Rohr der Firma OCP unter Verwendung eines Vollkalibergeschosses von 150 g Geschossmasse und einer Anfeuerung auf Basis von 340 mg Nitrocellulose (Zündschraube ZSX 296-2 von OCP) beschiessen. Bei einer Ladungsmasse von 139 g resultiert bei einer Temperatur von 21°C eine
 20 Mündungsgeschwindigkeit von 1273 m/s und ein Spitzengasdruck von 2793 bar, bei -54°C resultieren 1114 m/s bei 2032 bar, bei +71°C dagegen 1377 m/s bei 3550 bar. Bei 21°C beträgt das Verhältnis von Mündungsgeschwindigkeit zu Spitzengasdruck (v_0 / p_{max}) 0.456.

- Im gleichen Waffen- resp. Munitionssystem wird zu Vergleichszwecken ein auf
 25 konventionelle Weise gefertigtes, homogen aufgebautes Vergleichspulver mit ähnlichen Dimensionen und Rezepturkomponenten wie das zuvor erwähnte, zu schützende schichtartig aufgebaute Pulver beschossen. Das 7-Loch-Vergleichspulver hat einen

Aussendurchmesser von 3.87 mm, eine Länge von 4.05 mm, einen mittleren Lochdurchmesser von 0.15 mm, eine Dichte von 1.63 g/ml sowie eine Explosionswärme von 3791 J/g und setzt sich aus folgenden Rezepturkomponenten zusammen: RDX einer mittleren Korngrösse von 5 Mikrometer (20 %), Akardit-II (1.0 %), Calciumkarbonat (0.4 %),
 5 Kaliumsulfat (0.6 %) sowie 20 % einer Mischung von 60% Methyl-NENA (Verbindung I, R_1 = Methyl) und 40% Ethyl-NENA (Verbindung I, R_1 = Ethyl) und 57 % Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 12.6 %.

Dieses Vergleichspulver wird in der gleichen 25 mm KBB-Munitionskonfiguration beschossen wie zuvor. Bei einer Ladungsmasse von 140 g resultiert bei 21°C eine
 10 Mündungsgeschwindigkeit von 1119 m/s bei ein Spitzengasdruck von 2895 bar, bei - 54°C resultieren 1053 m/s bei 2649 bar, bei +71°C dagegen 1191 m/s bei 3275 bar. Das Verhältnis von Mündungsgeschwindigkeit zu Spitzengasdruck (v_0 / p_{max}) beträgt 0.386 bei 21°C.

Bei 1 g weniger Ladungsmasse, ähnlichen Werten für Explosionswärme sowie ähnlichen
 15 Rezepturkomponenten ergibt das zu schützende Pulver mit schichtartigem Kornaufbau bei 21°C eine um 154 m/s höhere Mündungsgeschwindigkeit bei einem um 102 bar tieferen Spitzengasdruck. Dies äussert sich in einem deutlich besseren, höheren v_0 / p_{max} -Verhältnis gegenüber dem Vergleichspulver. Der schichtartige Kornaufbau erlaubt einen Gewinn an kinetischer Mündungsenergie von 30.4% bei analogen Werten von
 20 Explosionswärme (= gleiche Rohrerrosion) und Spitzengasdruck.

Beispiel 5: Herstellungsprozess in wässriger Emulsion

Analog Beispiel 1 werden 4.65 kg eines 7-Loch-Grünpulvers mit 2.65 mm Aussendurchmesser, 3.06 mm Länge und einem mittleren Lochdurchmesser von 0.16 mm, aufgebaut aus den festen Anteilen von 1.2% Akardit-II, 0.2% Calciumkarbonat, 1.4%
 25 Kaliumsulfat und 97.2% Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 13.15%, zunächst mit 0.35 kg Nitroglycerin gelöst in 1.4 kg Ethanol, danach mit 60 g Paraplex G 54 behandelt. Das nach der Fertigstellung analog Beispiel 1 resultierende Treibladungspulver weist eine

Schüttdichte von 1074 g/l bei einer Explosionswärme von 3991 J/g auf. Die Flammtemperatur dieses Pulvers liegt bei 3070 K (Berechnung mittels ICT-Code).

In einer 25 mm Rohrwaflle lässt sich bei einem unterkalibrigen APDS-Geschoss der Masse 132 g und einer Ladungsmasse von 101.0 g bei 21°C eine Mündungsgeschwindigkeit von 1378 m/s bei einem Spitzengasdruck von 4209 bar erreichen, bei -54°C beträgt die Mündungsgeschwindigkeit 1298 m/s bei 3356 bar, bei 71°C dagegen 1375 m/s bei 4384 bar.

Hieraus ergibt sich eine kinetische Mündungsenergie von 1241 m/s, der thermische Wirkungsgrad beträgt hiermit 0.311.

10 **Beispiel 6: *TLP mit energetischem Weichmacher***

Analog Beispiel 1 werden 4.7 kg eines 7-Loch-Grünpulvers mit 2.39 mm Aussendurchmesser, 2.77 mm Länge und einem mittleren Lochdurchmesser von 0.16 mm, aufgebaut aus den festen Anteilen von 1.2% Akardit-II, 0.2% Calciumkarbonat, 1.4% Kaliumsulfat und 97.2% Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 13.15%, mit 0.3 kg Butyl-NENA (Verbindung I, R₁ = n-Butyl), gelöst in 1.2 kg Ethanol, behandelt. Das resultierende Treibladungspulver weist eine Schüttdichte von 1030 g/l bei einer Explosionswärme von 3826 J/g auf. Die mit dem ICT-Code berechnete Flammtemperatur liegt bei 2946K.

In einer 25 mm Rohrwaflle lässt sich bei einem unterkalibrigen APDS-Geschoss der Masse 132 g und einer Ladungsmasse von 101.5 g bei 21°C eine Mündungsgeschwindigkeit von 1391 m/s bei einem Spitzengasdruck von 4396 bar erreichen, bei -54°C beträgt die Mündungsgeschwindigkeit 1361 m/s bei 3849 bar, bei 71°C dagegen 1327 m/s bei 4062 bar.

Hieraus ergibt sich eine kinetische Mündungsenergie von 1258 m/s, der thermische Wirkungsgrad beträgt 0.329.

Gegenüber dem Referenzmuster aus Beispiel 5 liegt der thermische Wirkungsgrad um 5.8 % höher, die kinetische Mündungsenergie um 1.4 %.

- Da beim Muster aus Beispiel 6 die Werte für Explosionswärme (-165 J/g) und Flammtemperatur (-124 K) deutlich tiefer liegen als beim Referenzmuster aus Beispiel 5, ist hieraus eine markanten Verbesserung des Rohrausbrandes (Rohrerrosion) zu erwarten.

Es lässt sich festhalten, dass bei dem zu schützenden Muster aus Beispiel 6 gegenüber dem Referenzmuster aus Beispiel 5 eine analoge kinetische Mündungsenergie realisiert werden kann, dies jedoch bei deutlich tieferen Werten für Explosionswärme und Flammtemperatur.

- 10 Zusammenfassend ist festzuhalten, dass neben dem Verfahren zum Herstellen an sich bekannter TLP auch neue TLP vorgeschlagen werden, in denen die bekannten Sprengöle NGL und DEGN durch empfindlichkeitsreduzierte energetische Weichmacher ersetzt sind. Diese TLP sind weniger sensibel auf Erschütterungen. Zur Leistungsoptimierung können der Kornmatrix kristalline Energieträger beigefügt sein.
- 15 Die resultierenden, schichtartig aufgebauten TLP weisen bei voller Systemkompatibilität ein gegenüber normalen TLP erhöhtes Leistungsniveau und ein ausgeglichenes Temperaturverhalten auf. Die TLP sind im Vergleich zu zweibasigen TLP günstiger herzustellen und weisen die nachteiligen Abbrandeigenschaften (Rohrerrosion) nitraminhaltiger TLP nicht auf.